

整理番号	2020-J-076	報告者氏名	木田 徹也
------	------------	-------	-------

研究課題名 コロイダル量子ドットの高収率かつ高選択的な表面改質手法の開発

<代表研究者> 機関名：熊本大学大学院先端科学研究部 職名：教授 氏名：木田徹也

<共同研究者> 機関名：熊本大学大学院自然科学教育部 職名：博士前期課程 氏名：下吉真実
 機関名：熊本大学大学院自然科学教育部 職名：博士後期課程 氏名：明石優志

<研究内容・成果等の要約>

量子ドット(QD)と呼ばれる半導体ナノ結晶は高い紫外-可視光変換効率を有し、そのバンドギャップに応じて多色に発光する。有機色素に比して高い安定性と大きな発光量子効率からバイオイメージング材料として市販されており、ディスプレイへの応用も始まっている。本研究では、これを基本材料とし、フォトクロミック(PC)分子と組み合わせ、光スイッチング材料を開発する。QD と PC 分子を接合する方法として、クリック反応に注目した。アジド-アルキン間の反応からトリアゾールを生成するクリック反応は、ケミカルバイオロジー研究に革命をもたらした。本反応は、極めて高収率かつ高い官能基選択性で進行するため、QD の表面修飾方法として大きな可能性がある。

量子ドット材料としてCsPbX₃ (X = Cl, Br, I)に着目し、光異性化により発光のON/OFFを制御するジアーレエテン (DAE) を組み合わせた発光スイッチングに着目した。発光スイッチング材料のデバイスへの応用には、単粒子レベルでのスイッチングと光照射や長期使用に対する安定性が重要である。そこで本研究では、CsPbBr₃ 量子ドットの高安定単粒子発光スイッチングを目指し、アルキンとアジド間のクリック反応を用いたCsPbBr₃ 量子ドットと DAE の新たな複合化手法の確立と、CsPbBr₃ 量子ドット-DAE ハイブリット材料による発光スイッチング特性を検討した。

ホットインジェクション法によりCsPbBr₃ 量子ドットを得た。アルキン配位子 (10-ウンデシン酸)、合成した末端アジド DAE、オレイルアミン、および触媒としてCuBr(PPh₃)₃を添加し、60°Cで24時間クリック反応を行うことでCsPbBr₃ 量子ドット-DAE ハイブリットを得た。得られたCsPbBr₃ 量子ドット-DAE ハイブリットに紫外光、可視光を交互に照射し、発光強度の変化を追跡することで発光スイッチング特性を評価した。CsPbBr₃ 量子ドットはクリック反応による DAE 表面修飾後も、大きく形態が損なわれることなくCsPbBr₃ 量子ドット特有のキューブ状粒子が確認された。また、優れた発光特性も維持され、510 nm 付近に半値幅の狭い鋭い発光ピークが確認された。CsPbBr₃ 量子ドット-DAE ハイブリットに紫外光、可視光を交互に照射することで、繰り返し発光強度制御に成功した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

○口頭発表

クリック反応を用いた高耐久性 CsPbBr₃ 量子ドットの合成

川島慎平, 明石優志, 兒玉尚紘, 深港豪, 木田徹也

2020 年度応用物理学会九州支部学術講演会 2020 年 11 月

クリック反応を用いたペロブスカイト型量子ドットとフォトクロミック分子のハイブリッド化

下吉真実, 植田早紀, 明石優志, 兒玉尚紘, 川島慎平, Ashkan Mokhtar, 深港豪, 木田徹也

日本セラミックス協会九州支部 2020 年度秋季研究発表会 2020 年 11 月

クリック反応を利用した量子ドット蛍光体表面改質法の開発

下吉真実, 植田早紀, 明石優志, Ashkan Mokhtar, 猪股雄介, 深港豪, 木田徹也

2021 年電気化学秋季大会, オンライン開催(北海道) 2021 年 9 月 8 日

○ポスター発表

クリック反応を用いた半導体ナノ結晶の表面修飾

植田早紀, 下吉真実, 明石優志, 猪俣雄介, 深港豪, 木田徹也

第 58 回化学関連支部合同九州大会 (オンライン開催) 2021 年 7 月 3 日

クリック反応を用いた CsPbBr₃ ナノ結晶とフォトクロミック分子のハイブリット化

下吉真実, 植田早紀, 明石優志, Ashkan Mokhtar, 深港豪, 木田徹也

第 58 回化学関連支部合同九州大会 (オンライン開催) 2021 年 7 月 3 日

Development of a Surface Modification Method for Perovskite Nanocrystals via Click Reaction

Saki Ueta, Manami Shimoyoshi, Yuji Akaishi, Yusuke Inomata, Armando T. Quitain, Tuyoshi Fukaminato, Tetsuya Kida

The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021, オンライン開催(Honolulu, Hawaii, USA) 2021 年 12 月 18 日

Hybridization of CsPbBr₃ quantum dots with photochromic molecules using 1,3-dipolar cycloadditions of azides and alkynes

Manami Shimoyoshi, Saki Ueta, Yuji Akaishi, Ashkan Mokhtar, Tuyoshi Fukaminato, Yusuke Inomata, Tetsuya Kida

The 16th International Student Conference on Advanced Science and Technology (ICAST), Kumamoto, Japan (online) 2021 年 12 月 3 日

Surface modification and stabilization of CsPbBr₃ Quantum Dots using click reaction

Yu Nagata, Yuji Akaishi, Manami Shimoyoshi, Tsuyoshi Fukaminato, Yusuke Inomata, Tetsuya Kida, The 5th International Union of Materials Research Societies International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (IUMRS-ICYRAM) 2022, Fukuoka 2022 年 8 月 5 日

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

研究背景と目的

熱、光、圧力、磁場などの外部刺激に応答する材料はスマートマテリアルと呼ばれ、光電子デバイス、バイオイメージング、超高密度光メモリーなどの新分野での応用が期待されている。スマートマテリアルに対するさまざまな外部刺激のうち、特に「光」は、空間的・時間的に容易に操作でき、精密に制御することが可能である。また、「光」は、外部刺激に応じた信号が非常に敏感に反応することに加え、最大発光、色、蛍光寿命など多くの特徴を持っている。このように「光」は、空間的・時間的に容易に操作でき、正確に制御できるとともに、刺激時に物理的接触を必要としないため化学汚染のリスクも回避することが可能である。したがって、外部からの「光」刺激に対して「光」の変化で反応するスマートマテリアルは、精度、遠隔性、識別方法の多様性などの点で優れた材料であると言える。

このような「光」スマートマテリアルの中でも、特に量子ドットは高い退色耐性、高い色純度、広い励起幅を有する点で優れている。特に、2015年に Protesescu らが報告した CsPbBr₃ ペロブスカイト量子ドットは、90%以上の高い発光量子収率と鋭い発光ピークを示し、優れた発光特性から非常に研究が盛んになっている。そこで本研究では、量子ドットの表面改質、つまり機能性の有機化合物を接合することで、光刺激によって発光の ON/OFF を制御できる発光スイッチング材料の開発を目指した。大容量ストレージを実現する高密度光メモリーや、生体内の超微細構造を可視化する超解像イメージングへの応用が期待できる。CsPbBr₃ 量子ドットの表面を、熱安定性や繰り返し耐久性に優れたフォトクロミック分子であるジアリールエテン (DAE) で改質し、エネルギー移動による量子ドットの発光コントロールを試みた。

しかしながら、通常量子ドットの表面はオレイン酸やオレイルアミンなどの有機配位子に密に覆われており、嵩高い有機分子の接合を困難である。この課題を解決するため、本研究では CsPbBr₃ 量子ドットと DAE の複合化の手法としてクリック反応に着目した。クリック反応とは、(1) 幅広い分子に適用可能であること、(2) 目的の生成物を高収率で与えること、(3) 簡単に除去できる無害な副生成物しか生成しないこと、(4) 立体選択的であることの以上4つの基準を満たす反応である。クリック反応の中でおそらく最も有名で頻繁に用いられているのが Sharpless と Meldal のグループによって開発された Cu^I触媒によるアジドとアルキン間の Huisgen 1,3-双極子環化付加反応である。Cu^I触媒を用いることで反応速度は100万倍に加速され、位置選択的に1,4-二置換1,2,3-トリアゾールが形成される (Fig. 1)。

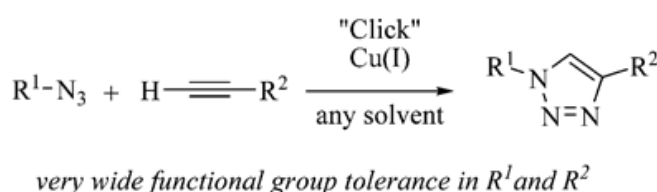
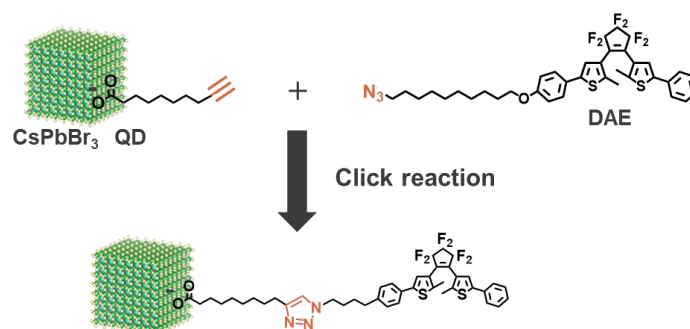


Fig. 1 Huisgen 1,3-Dipolar cycloaddition of azides and alkynes.

本研究では、この反応を利用して安定性の高い発光スイッチング材料の合成を試みた。具体的なスキームとしては、まずかさ高くない末端アルキン配位子を CsPbBr₃ 量子ドット表面に配位させ、安定性を維持しつつ量子ドット表面に反応点をつくる。その後、反応収率の高いクリック反応を用いて DAE を量子ドットと複合化する (Scheme 1)。クリック反応は材料化学や生体化学などの分野において幅広く用いられており、CdSe 量子ドットやカーボン量子ドットの表面修飾には既に利用されてきたが、CsPbBr₃ 量子ドットの表面修飾に用いるのは本研究が初めてである。

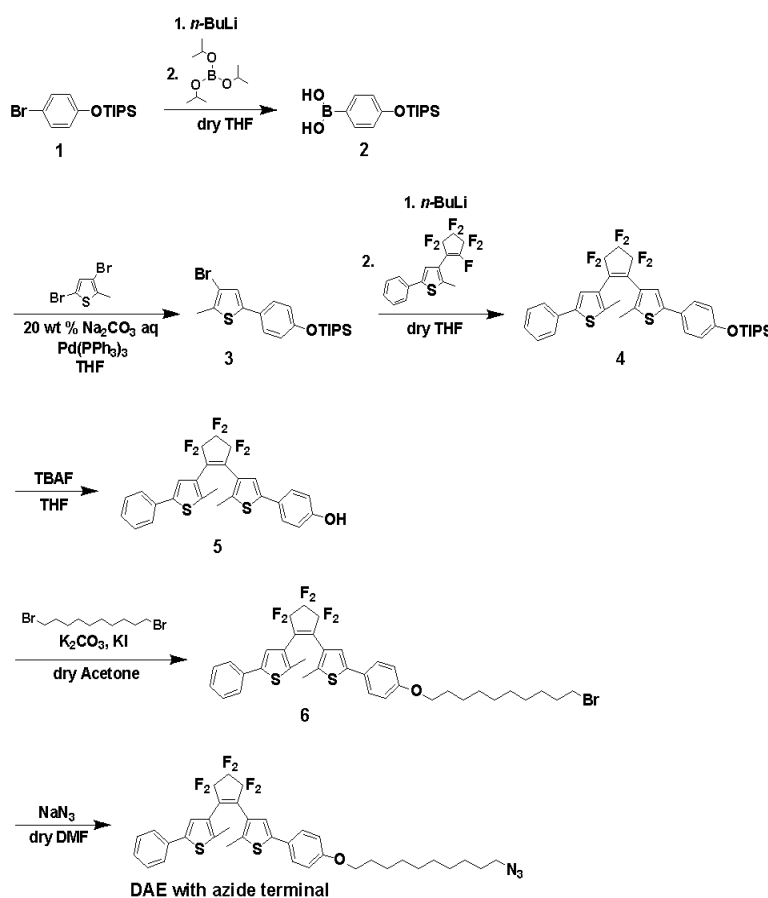
Scheme 1 Hybridizing CsPbBr₃ QD with DAE via click reaction.

経過

末端にアジド基を保有する DAE (DAE-N₃) を Scheme 2 に従い合成した。合成した化合物については ¹H-NMR 測定と質量分析によって同定した。

化合物 1 を、-78 °C、Ar 雰囲気下 *n*-BuLi と反応させ Triisopropyl Borate を加えて化合物 2 を合成した。未精製の化合物 2 を THF 中で、3, 5-Dibromo-2-methylthiophene、20 wt % Na₂CO₃ aq、(Pd(PPh₃)₄) と混合し、75 °C で反応を行った。得られた有機層からエバポレーターで溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (Hexane) により精製を行い、化合物 3 を得た。化合物 3 を dry THF に溶解させ、-78 °C、Ar 雰囲気下で攪拌しながら *n*-BuLi をゆっくりに加え、30 分間攪拌を行った。その後 2-Methyl-3-(perfluorocyclopent-1-en-1-yl)-5-phenylthiophene を加えさらに 1 時間攪拌を行った。

室温に戻して、酢酸エチル、飽和食塩水、2N HCl 水溶液で抽出を行い、得られた有機層に無水 Na₂SO₄ を加え乾燥させた。精製を行い、化合物 4 を収率 64.5% (収量: 6.3 g) で得た。化合物 4 を THF に溶解させ、そこに TBAF (Tetrabutylammonium Fluoride) を加え、室温で 4 時間 30 分攪拌した。酢酸エチルと飽和食塩水を用いて抽出を行い、得られた有機層を無水 Na₂SO₄ によって乾燥させエバポレーターで減圧濃縮した後、精製を行わずに次の反応に用いた。未精製の化合物 5 を dry Acetone に溶解させ、1, 10-dibromodecane と K₂CO₃ を加え、75 °C で終夜攪拌した。CH₂Cl₂ と NH₄Cl 水溶液を用いて抽出を行い、得られた有機層に無水 Na₂SO₄ を加え乾燥させた。エバポレーターで減圧濃縮した後、精製を行い、化合物 6 を収率 70.8% (収量: 1.9 g) で得た。



Scheme 2 Synthesis scheme of DAE with azide terminal.

化合物 6 を dry DMF に溶解させ、 NaN_3 を加え 80°C 、Ar 雰囲気下で終夜攪拌した。 CH_2Cl_2 と飽和食塩水を用いて抽出を行い、得られた有機層に無水 Na_2SO_4 を加え乾燥させた。エバポレーターで減圧濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行った。さらに GPC により精製を行い、最終目的化合物である DAE- N_3 を収率 90.7% (収量: 1.6 g) で得た。

CsPbBr_3 量子ドットは、Hot-Injection 法により合成した。本合成法ではセシウム前駆体として炭酸セシウム、鉛前駆体として酢酸鉛(II)三水合物、臭素前駆体として臭化ベンゾイルを使用した。また、溶媒には高沸点(315°C)のオクタデセンを選択し、配位子には量子ドット合成において一般的に用いられているオレイン酸とオレイルアミンを選択した。

CsPbBr_3 量子ドット表面へのアルキン配位とクリック反応の進行を同時に行うワンポット合成によって CsPbBr_3 量子ドット-DAE ハイブリットの作製を行った。まず、 $3\ \mu\text{M}$ の CsPbBr_3 量子ドット/トルエン分散にトルエンの 2 倍量の無水酢酸エチルを加え、 -10°C 、10000 rpm で 10 分間遠心分離を行った。上清液を取り除いた後、オレイルアミン・10-ウンデシン酸トルエン溶液と等モルの DAE- N_3 、および 5.0 mol% の $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3$ をマイクロチューブに添加した。セプタムで密封し、アルミホイルで遮光しながら Ar 雰囲気下、 60°C で 24 時間攪拌を行った。その後反応溶液を遠心管へ移し、トルエンに対して 2 倍量のヘキサンを加え -10°C 、16000 rpm で 10 分間遠心分離を行った。上清液を取り除いた後、トルエンに再分散させることで CsPbBr_3 量子ドット/DAE ハイブリットを得た。

結果と考察

合成した CsPbBr_3 量子ドット-DAE ハイブリットの TEM 像を示す (Fig. 2)。平均粒径 6.9 nm 程度のキューブ状結晶が綺麗に配列されており、それぞれの結晶は有機配位子層で区切られているために独立していることがわかった。また、元の CsPbBr_3 量子ドットと比べ、粒子間の距離が大きくなっていた。これは、元々の配位子であるオレイン酸やオレイルアミン(分子の長さおよそ 1.7 nm)が、複合化により大きな分子である DAE に置き換わっていることに起因すると考えられる。

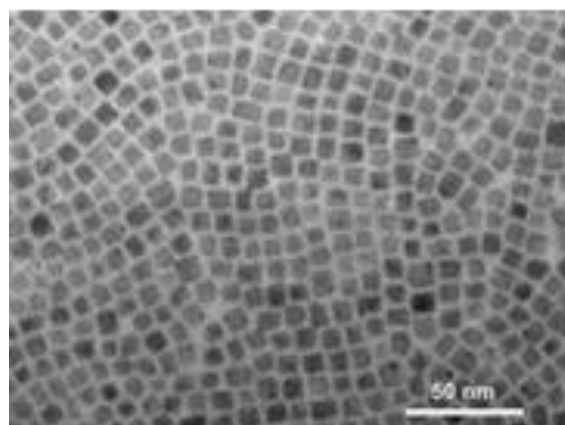


Fig. 2 TEM images of CsPbBr_3 QD after surface modification by click reaction.

CsPbBr_3 量子ドット-DAE ハイブリットを 3 mL のトルエンに分散させ、光路長 10 mm のスクリーキャップ付石英セルに加えた。攪拌しながら紫外光と可視光を交互に照射し、発光強度及び吸収スペクトルの変化を調査した。紫外光は 365 nm LED ランプ (LC-LIV5-4, HAMAMATSU) を使用し、照射時間は 7 分間、光量は $1.7\ \text{mWcm}^{-2}$ とした。可視光は市販の白色 LED ランプを使用し、照射時間は 8 分間、光量は $13\ \text{mWcm}^{-2}$ とした。

Fig. 3 (a)、(b) はそれぞれ CsPbBr_3 量子ドット-DAE ハイブリットの吸収スペクトルおよび発光スペクトルの変化を示している。 CsPbBr_3 量子ドット-DAE ハイブリットに紫外光を照射すると、550 nm ~ 700 nm 付近に閉環型 DAE 由来と考えられる吸収帯が現れた (Fig. 3 (a))。それに伴い、発光強度は始めの状態の 12% まで減少し、発光 OFF 状態となった (Fig 3 (b))。これは、量子ドットから DAE へのエネルギー移動に起因する。この発光 OFF 状態に可視光を照射すると、閉環体由来の吸収帯は無くなり、始めの吸収スペクトルに戻った (Fig. 3 (a))。それに伴い、発光強度は始めの状態の 80% まで回復し発光 ON 状態となった (Fig 3 (b))。

以上の結果から、紫外光および可視光を照射することで CsPbBr_3 量子ドット表面の DAE が可逆的に光異性化反応を起こし、 CsPbBr_3 量子ドットの発光強度を可逆的に制御できることが分かった。続いて、紫外光および可視光照射を 15 サイクル繰り返した際の、 CsPbBr_3 量子ドット-DAE ハイブリットの発光強度変化を Fig. 4 に示す。コントラストは徐々に小さくなったが、15 サイクルにおける発光

強度制御に成功した。詳しく見ると、ON 状態の発光強度は2 サイクル目で初期状態の 60%まで落ちたが、その後は大きな変化はなく 60%前後の値をとった。また OFF 状態の消光率はサイクルが増えるにつれ減少した。

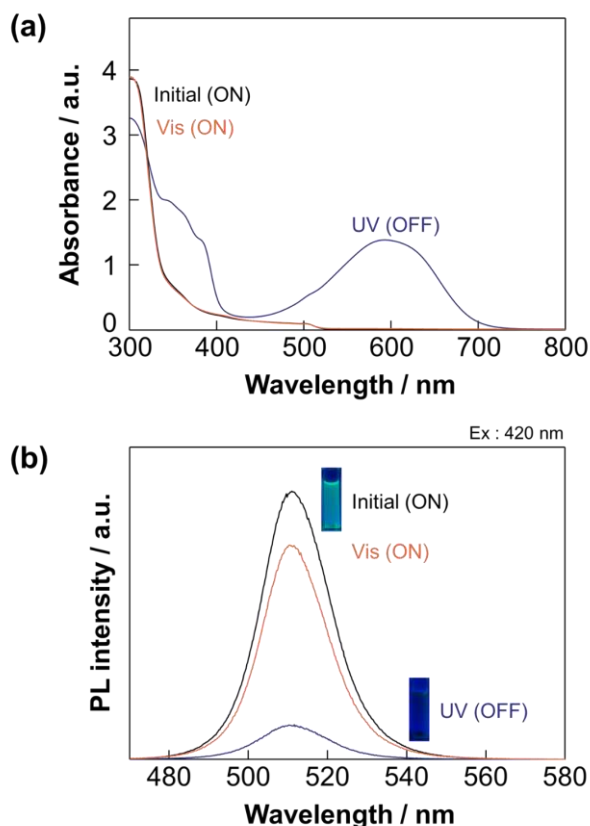


Fig. 3 (a) Absorption and (b) PL spectral changes of CsPbBr₃ QD/DAE hybrids dispersed in toluene (ex : 420 nm).

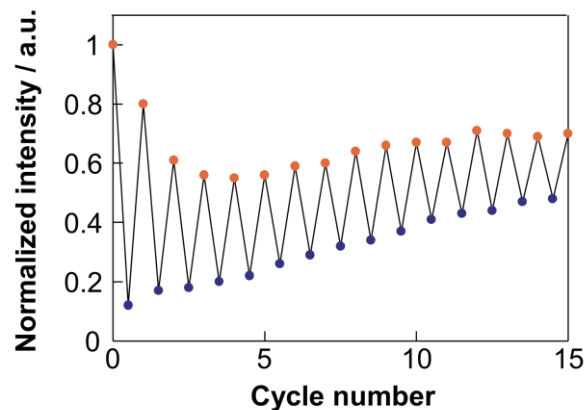


Fig. 4 PL photoswitching cycles upon alternate irradiation with UV and visible light.

まとめ

光刺激によって発光の ON/OFF が切り替わる発光スイッチング材料は、超解像イメージングや高密度光メモリなど幅広い分野での応用が期待できる。本研究では、優れた光学特性を有する CsPbBr₃ 量子ドット表面をフォトクロミック分子 DAE で改質し、その発光制御を試みた。CsPbBr₃ 量子ドットと末端にアジド基を有する DAE を合成し、アルキン配位子を量子ドットに接合した後、クリック反応によって CsPbBr₃ 量子ドット-DAE ハイブリットを合成した。クリック反応による複合化後も CsPbBr₃ 量子ドット特有の光学特性や結晶構造、形態は維持された。このハイブリット材料に紫外光と可視光を交互に照射することで、発光の ON/OFF スwitching に成功した。これは量子ドット表面に選択的に DAE を接合できたことに起因する。